

УДК 537.226

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК BaTiO₃.

Стругацкий М.Б., Яценко А.А.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: strugatsky@tnu.crimea.ua*

На основе квантовомеханического вариационного принципа рассчитаны диэлектрические характеристики сегнетоэлектрического кристалла титаната бария. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. Анализируется корректность использованных приближений. **Ключевые слова:** титанат бария, дипольная электронная поляризуемость, локальное электрическое поле, вариационный принцип.

ВВЕДЕНИЕ

Для проведения экспериментов или компьютерного моделирования в физике твердого тела необходима информация о различных внутрикристаллических параметрах исследуемого материала, таких как, эффективные заряды, поляризуемости ионов в составе кристалла, локальные электростатические поля и т.п. В настоящей работе представлены расчеты этих характеристик для тетрагонального кристалла титаната бария, полученные методами квантовой механики.

Титанат бария в тетрагональной фазе – это кристалл с ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами. Симметрия кристаллической решетки описывается пространственной группой $R4mm$.

Метод на основе вариационного принципа, которым мы пользовались для проведения расчетов, используется достаточно редко, так как, обычно, весьма сложно подобрать такую волновую функцию, которая зависела бы только от одного единственного варьируемого параметра. При нахождении таковой, данный подход сильно упрощает расчеты (например, по сравнению с методами теории возмущений).

1. МЕТОД РАСЧЕТА

Используемый нами метод базируется на т.н. “орбитальной аппроксимации”. В этом случае каждый ион рассматривается как комбинация ионного остова (внутренние электроны и ядро) и оболочки (электроны внешнего уровня). При этом гамильтониан системы “остов-оболочка” имеет вид:

$$H = H_0 + H_1, \quad (1)$$

где: $H_0 = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{Z^*}{R} e^2$ – гамильтониан системы в отсутствие локального поля;

$H_1 = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{R}$ – электростатическая энергия системы под воздействием этого поля;

\hat{p} – оператор импульса ($\hat{p} = -i\hbar X$), Z^* – эффективный заряд остова, \mathbf{E} – локальное электрическое поле, действующее на выбранный ион, \mathbf{R} – радиус-вектор электрона оболочки.

Обозначим волновую функцию невозмущенного атома ($\mathbf{E} = 0$) через ψ_0 . Под действием электростатического поля, волновая функция ψ системы изменяется и может быть определена следующим образом [2]:

$$\psi(\lambda) = \psi_0(1 + \lambda \mathbf{E} \mathbf{R}). \quad (2)$$

где λ – варьируемый параметр. Для нахождения λ необходимо выяснить зависимость энергии системы “остов-оболочка” от этого параметра.

Энергия системы записывается как:

$$I = \frac{\int \psi^* H \psi dv}{\int \psi^* \psi dv}. \quad (3)$$

С учетом (2), выражение (3) сводится к виду:

$$I = \frac{I_0 + 2\lambda e \sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle + \lambda^2 \sum_k E_k^2 \langle x_k H_0 x_k \rangle}{1 + \lambda^2 \sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle}, \quad (4)$$

где $I_0 = \frac{\int \psi_0^* H_0 \psi_0 dv}{\int \psi_0^* \psi_0 dv}$ – энергия системы в отсутствие поля ($\mathbf{E} = 0$); индекс k

нумерует оси системы координат и пробегает значения 1,2,3; $\langle x_k^2 \rangle$, $\langle x_k H_0 x_k \rangle$ записываются как:

$$\langle x_k^2 \rangle = \int \psi_0^* x_k^2 \psi_0 dv, \quad \langle x_k H_0 x_k \rangle = \int \psi_0^* x_k H_0 x_k \psi_0 dv = \langle x_k^2 \rangle I_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \quad (5)$$

Согласно вариационному принципу, из условия минимума энергии ($dI/d\lambda=0$) получаем:

$$\lambda = -\frac{2}{a_0 e E^2} \sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle \left[1 - \frac{4}{a_0^2 e^2 E^4} \left(\sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle \right)^3 \right], \quad (6)$$

где $a_0 = \hbar^2/m e^2$ – радиус первой боровской орбиты (в системе СГС).

Компоненты дипольного момента системы “остов-оболочка” равны:

$$p_l = \frac{(-e) \int \psi^*(\lambda) x_l \psi(\lambda) dv}{\int \psi^*(\lambda) \psi(\lambda) dv} = \frac{4 \sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle}{a_0 E^2} \cdot \left[1 - \frac{8 \left(\sum_k E_k^2 \langle x_k^2 \rangle \right)^3}{a_0^2 e^2 E^4} \right] \cdot E_l \langle x_l^2 \rangle, \quad (7)$$

где последнее равенство получено с учетом (6).

Для титаната бария при комнатной температуре компонента локального электрического поля в направлении спонтанной поляризации ($E_3 \parallel OZ$ кристалла) много больше компонент в других направлениях (E_1, E_2). В этом случае мы можем воспользоваться следующим приближением:

$$\sum_k \frac{E_k^2}{E^2} \langle x_k^2 \rangle \cong \langle x_3^2 \rangle.$$

Тогда:

$$p_l = \frac{4\langle x_3^2 \rangle \langle x_l^2 \rangle}{a_0} \cdot \left[1 - \frac{8E^2 \langle x_3^2 \rangle}{a_0^2 e^2} \right] \cdot E_l \quad (8)$$

По определению компоненты тензоров интегральной и дифференциальной дипольных электронных поляризуемостей (ДЭП) записываются, соответственно, как (в дальнейшем рассматриваем только интегральную ДЭП):

$$\alpha_{kl}^{in} = \frac{p_k}{E_l}; \quad \alpha_{kl}^{dif} = \frac{\partial p_k}{\partial E_l}. \quad (9)$$

Используя (18), получим такие значения компонент тензора интегральной ДЭП:

$$\alpha_{kl} = \alpha_k^* [\delta_{kl} - \theta \cdot E^2], \quad (10)$$

где $\alpha_k^* = \frac{4}{a_0} \langle x_3^2 \rangle \langle x_k^2 \rangle$ и $\theta = \frac{8}{a_0^2 e^2} \langle x_3^2 \rangle^3$.

Рассматривая ДЭП j -го иона в k -м направлении как сумму вкладов соответствующих электронных орбиталей (r) иона, для компонент тензора ДЭП получим:

$$\alpha_{kl}(j) = \sum_r \alpha_{kl,r}. \quad (11)$$

В таком случае уравнение (10) приобретает вид

$$\alpha_{kl}(j) = \alpha_k^*(j) [\delta_{kl} - \theta_k(j) E_j^2] \quad (12)$$

где

$$\alpha_k^*(j) = \sum_r \alpha_{k,r}^* \quad \text{и} \quad \theta_k(j) = \frac{\sum_r \alpha_{k,r}^* \theta_r}{\sum_r \alpha_{k,r}^*} \quad (13,14)$$

Для расчета ДЭП ионов, необходимо знать значения $\langle x_k^2 \rangle$ ($k = 1, 2, 3$), которые вычисляются с использованием волновых функций ψ_0 свободного атома. Представим эту волновую функцию в виде произведения:

$$\psi_0 = \psi_{nlm} = \mathfrak{R}_{nl}(R) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15)$$

где $\mathfrak{R}_{nl}(R)$ и $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ - радиальная и угловая компоненты волновой функции, соответственно, а n, l, m - соответственно, главное, орбитальное и магнитное квантовые числа. R, θ, φ являются сферическими координатами.

Для определения радиальной части воспользуемся слэтеровской безузловой функцией вида [1]

$$\mathfrak{R}_{nl}(R) = (2\Gamma_{nl})^{n'+1/2} [(2n')!]^{-1/2} R^{n'-1} e^{-\Gamma_{nl} R}, \quad (16)$$

где $(2\Gamma_{nl})^{n'+1/2} [(2n')!]^{-1/2}$ - константа нормировки и $\Gamma_{nl} = \frac{Z_{nl}}{n' a_0}$.

Здесь Z_{nl} эффективный заряд по Слэтеру [2], n' - эффективное главное квантовое число.

Угловая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ известна непосредственно [1] и имеет вид

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (17)$$

$P_l^m(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2\theta)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d \cos^{l+m}\theta} (\cos^2\theta - 1)^l$ – присоединенный полином Лежандра.

Используя уравнения (13) и (14), а также приводимые ниже выражения для $\langle x_k^2 \rangle_r$ ($k = 1, 2, 3$), мы можем определить $\alpha_{k,r}^*$ и θ_r выбранной орбитали r

$$\langle x_1^2 \rangle_r = \langle R^2 \rangle_{nl} \langle \sin^2\theta \cos^2\varphi \rangle_{lm}, \quad (18)$$

$$\langle x_2^2 \rangle_r = \langle R^2 \rangle_{nl} \langle \sin^2\theta \sin^2\varphi \rangle_{lm}, \quad (19)$$

$$\langle x_3^2 \rangle_r = \langle R^2 \rangle_{nl} \langle \cos^2\theta \rangle_{lm}, \quad (20)$$

где

$$\langle R^2 \rangle_{nl} = n'^2 (n'+1)(n'+1/2) \frac{a_0^2}{2Z_{nl}^2}. \quad (21)$$

Полученные нами величины $\langle \sin^2\theta \cos^2\varphi \rangle_{lm}$, $\langle \sin^2\theta \sin^2\varphi \rangle_{lm}$ и $\langle \cos^2\theta \rangle_{lm}$ для различных орбиталей представлены в табл. 1.

Для расчетов электронной поляризуемости $\alpha_k^*(j)$ свободного j -го иона и коэффициента $\theta_k(j)$ мы пользовались анизотропным эффективным зарядом Z_{nl}^* внешней электронной оболочки, который обеспечивает условие

$$\alpha_{1j}^* = \alpha_{2j}^* = \alpha_{3j}^* = \alpha_j^{\text{exp}}, \quad (22)$$

где α_j^{exp} – экспериментальная величина ДЭП свободного иона, а эффективные заряды внешних электронных оболочек определяются по правилам Слэтера, и соответствующие значения Z_{nl} по Слэтеру представлены в табл.2. [2].

Величины α_j^{exp} и рассчитанные значения $\theta_k(j)$ представлены в таблице3.

Таблица.1.

Значения $\langle \sin^2\theta \cos^2\varphi \rangle_{lm}$ (I), $\langle \sin^2\theta \sin^2\varphi \rangle_{lm}$ (II) и $\langle \cos^2\theta \rangle_{lm}$ (III) для соответствующих орбиталей lm .

Орбиталь	l	m	I	II	III
s	0	0	1/3	1/3	1/3
p_x	1	1	2/5	2/5	1/5
p_z		0	1/5	1/5	3/5
p_y		-1	2/5	2/5	1/5
$d_{x^2-y^2}$	2	-2	3/7	3/7	1/7
d_{xz}		-1	2/7	2/7	3/7
d_{z^2}		0	5/21	5/21	11/21
d_{yz}		1	2/7	2/7	3/7
d_{xy}		2	3/7	3/7	1/7

Таблица.2.

Эффективные заряды внешних оболочек ионов в ВаТiО₃ [2].

<i>j</i> -ион	$Z_{nl}^{*(x)}$	$Z_{nl}^{*(y)}$	$Z_{nl}^{*(z)}$
Ва ²⁺	12.71320	12.71320	16.55722
Ti ⁴⁺	12.98982	12.98982	15.49137
O ²⁻	3.33511	3.33511	3.9585

Таблица.3.

Значения α^{exp} (в 10⁻²⁴ см³) и θ_k (в 10⁻¹⁶ СГСЭ ед.) ионов в ВаТiО₃.

<i>j</i> -ион	α^{exp}	θ_1	θ_2	θ_3
Ва ²⁺	1.9460	36.1573	36.1573	56.7447
Ti ⁴⁺	0.1859	3.7898	3.7898	5.9476
O ²⁻	2.3940	52.0717	52.0717	81.7205

2. АНАЛИЗ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для того, чтобы корректно рассчитать электростатическое поле на ионах в ВаТiО₃, необходимо правильно учесть влияние дипольных моментов ионов структуры и электронов внешних электронных оболочек этих ионов. Для этого необходима информация о межионных расстояниях, которая определяется из структурных данных.

Локальное электростатическое поле, действующее на *i*-й ион в *k*-м направлении (необходимое, в частности, для определения поляризуемостей ионов структуры), записывается как [3]

$$E_{ki}^{loc} = E_k^{ext} + \sum_{j=1}^5 \sum_{k'=1}^3 T_{kk'ij} p_{k'ij}, \quad (24a)$$

$$\text{где } T_{kk'ij} = \sum_{l,m,n} \frac{3(\mathbf{r}_{ij})_k (\mathbf{r}_{ij})_{k'} - \delta_{kk'} |\mathbf{r}_{ij}|^2}{|\mathbf{r}_{ij}|^5}. \quad (24б)$$

В уравнении (24a) E_k^{ext} представляет собой компоненту внешнего электрического поля в *k*-м направлении. В уравнении (24б) индексы суммирования *l*, *m*, *n* нумеруют элементарную ячейку в направлениях *k*₁, *k*₂ и *k*₃, соответственно.

Проекцию дипольного момента вдоль направления *k'* ($p_{k'ij}$) можно представить следующим образом:

$$p_{k'ij} = p_{k'j}^e + p_{k'ij}^{ri}, \quad (25)$$

где $p_{k'j}^e = \sum_{l=1}^3 \alpha_{k'lj} E_{lj}^{loc}$ – проекция электронного дипольного момента j -го иона на ось k' , а $p_{k'ij}^{ri} = Z_{k'j}^* e (s_{k'j} - s_{ki})$ представляет собой проекцию ионного дипольного момента j -го иона на ту же ось, $\alpha_{k'lj}$ – компонента тензора ДЭП j -го иона, а $Z_{k'j}^*$ – эффективный заряд j -го иона в долях $|e|$ в k' -м направлении [2].

Преобразуя (24), компоненту локального электростатического поля, действующего на j -й ион в k -м направлении, можно записать как

$$\sum_{j=1}^5 \sum_{l=1}^3 S_{klj} E_{lj}^{loc} = E_k^{ext} + \sum_{j=1}^5 \sum_{k'=1}^3 T_{kk'ij} p_{k'ij}^{ri}, \quad (26a)$$

$$\text{где } S_{klj} = \delta_{kl} \delta_{ij} - \sum_{k'=1}^3 T_{kk'ij} \alpha_{k'lj} \quad (26б)$$

Решая уравнения (26) для пяти структурно неэквивалентных ионов (в виде системы уравнений), мы можем определить компоненты E^{loc} , действующего на каждый из них, что позволяет с использованием (12) найти значения ДЭП этих ионов.

3. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки корректности использованного теоретического подхода сравним расчетные значения диэлектрических характеристик титаната бария с экспериментальными.

Одной из основных характеристик сегнетоэлектрических кристаллов, измеряемых непосредственно, является спонтанная поляризация кристалла \mathbf{P}_s , которая может быть представлена как

$$P_{sk} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^5 (p_{kj}^e + p_{kj}^{ai}), \quad (27)$$

где P_{sk} – проекция вектора поляризации на выбранное направление (в случае BaTiO_3 \mathbf{P}_s направлена вдоль оси $z || C_4$ кристалла), V – объем элементарной ячейки, а $p_{kj}^{ai} = Z_{kj}^* e s_{kj}$ – проекция дипольного момента j -го иона.

Как уже упоминалось, основной вклад в поле на ионах дает компонента E_{3j}^{loc} . Задача нахождения значений E_{3j}^{loc} является самосогласованной, т.к. компоненты тензора ДЭП ионов зависят от E^{loc} . Однако эта зависимость слаба, поэтому мы ей пренебрегаем и используем для расчетов (26) в качестве ДЭП значения α_k^* . Кроме этого, предполагаем, что отличной от нуля является только z -компонента \mathbf{E}^{loc} (E_3^{loc}). Результаты расчета E_{3j}^{loc} представлены в табл.4.

Подставляя значения $E_{3j}^{loc} = E_j^{loc}$ в уравнение (12) мы получаем компоненты тензора ДЭП j -иона, которые представлены в табл.5.

Таблица 4.
Результаты численного расчета E_z
на ионах в BaTiO_3 .

j -ион	$E_z (\cdot 10^{10} \text{ В/м})$
Ba^{2+}	-1.28868
Ti^{4+}	4.54695
O_x^{2-}	-0.59169
O_y^{2-}	-0.59169
O_z^{2-}	3.06030

Таблица 5.
Значения α_{kk} ($k = 1,2,3$)
компонент тензора α_{kl} (в 10^{-24} см^3)
в BaTiO_3 .

j -ион	α_{11}	α_{22}	α_{33}
Ba^{2+}	1.9447	1.9447	1.9440
Ti^{4+}	0.1857	0.1857	0.1856
O_x^{2-}	2.3935	2.3935	2.3932
O_y^{2-}	2.3935	2.3935	2.3932
O_z^{2-}	2.3810	2.3810	2.3736

Расчет спонтанной поляризации кристалла, проведенный с учетом используемых эффективных зарядов и рассчитанных значений α_{kk} ($k = 1,2,3$) дал результаты, представленные в табл.6. При этом необходимо учитывать, что, поскольку вектор поляризации направлен вдоль оси z кристалла, то $|\mathbf{P}_s| = P_s$.

Таблица 6.

Результаты расчета \mathbf{P}_s с учетом α_{kk} [табл.5]
и экспериментальное значение (P_s^{exp}).

Расчеты при использовании	\mathbf{P}_s , Кл/м ²
(q_{eff})	0.163
(Z_{nl}^*) [табл.2]	0.253
P_s^{exp} [4]	0.25 – 0.26

С помощью методики, описанной выше, можно определить, например, для дополнительной проверки такие характеристики кристалла, как компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{kl} в оптическом диапазоне частот поля, а также значения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

По определению компонента тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{kl} представляется в виде

$$\epsilon_{kl}^{\text{opt}} = \delta_{kl} + \frac{4\pi}{v} \sum_{j=1}^5 \sum_{l=1}^3 \alpha_{klj} \frac{dE_{lj}^{\text{loc}}}{dE_l^{\text{opt}}}, \quad (27)$$

Производная $dE_{lj}^{\text{loc}}/dE_l^{\text{opt}}$ может быть найдена при решении следующей системы уравнений

$$\sum_{j=1}^5 \sum_{l=1}^3 S_{klj} \frac{dE_{lj}^{\text{loc}}}{dE_l^{\text{opt}}} = \delta_{kl}, \quad (i = 1 \div 5), \quad (28)$$

которая получается из уравнения (256). Пользуясь соотношением $\epsilon_{kk}^{opt} = n_k^2$, можно получить выражение для показателя преломления n_k . Результаты расчета ϵ_{kk} и n_k представлены в табл.7.

Таблица 7.

Расчетные значения ϵ_{kk} и n_k и экспериментальные значения n_k

	расч.	эксп.
$\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$	5,003	
ϵ_{33}	2,067	
n_o	2,237	2,35
n_e	1,635	2,28

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика *ab initio* позволяет рассчитать все основные внутрикристаллические параметры, которые определяют физические свойства кристалла. Однако для улучшения количественного согласия с данными эксперимента требуется учет ковалентной составляющей связей, которая наиболее существенна в связи Ti – O, направленной вдоль оси *c* кристалла.

Список литературы

1. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. 2-е изд. / Л.: "Химия". – 1976. – 352С.
2. Khatib D., Chaib H., Kinase W. Theoretical study of refractive indices, birefringence and spontaneous polarization of BaTiO₃ at room temperature. // Physica B.- 1999. – V.269. – с.200-205.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / М.: "Наука". – 1978– 792С.
4. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.. Сегнето- и анти-сегнетоэлектрики семейства титаната бария. / М.: Химия. 1985. – 256С.

Стругацький М.Б., Яценко А.О. Квантовомеханічний розрахунок електростатичних характеристик ВаТіО₃ // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 90 - 97.

На підставі квантовомеханічного варіаційного принципу розраховано діелектричні характеристики сегнетоелектричного кристала титаната барію. Проведено порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними. Аналізується коректність використаних наближень.

Ключові слова: титанат барія, дипольна електронна поляризованість, локальне електричне поле, варіаційний принцип.

Strugatsky M.B., Yatsenko A.A. Quantum mechanical calculation of electrostatic characteristics of BaTiO₃. // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). - № 1. – P. 90 - 97.

On the base of the quantum mechanical variational principle the dielectric characteristics of the ferroelectric crystal of barium titanate have been calculated. The comparing of the results of calculation with the experimental data are carried out. Correctness of the used approximations is analyzed.

Keywords: barium titanate, electronic dipole polarizability, local electric field, variational principle.

Поступила в редакцію 25.01.2007 г.